SUR LA SALICINE

ET

LES PRODUITS DE SA DÉCOMPOSITION

MÉMOIRE

LU À L'ACADÉMIE DES SCIENCES

DE L'INSTITUT DE FRANCE

LE 26 NOV. 1838

PAR

R. PIRIA

PARIS

CHEZ CROCHARD EDITEUR DES ANNALES DE CHIMIE

ET DE PHYSIQUE

1838



À RAPHAËL PIRIA

SON ONCLE CHERI

POUR SA RARE AFFECTION ET SES SOINS PATERNELS

L'AUTEUR RÉCONNAISSANT







ACADÉMIE DES SCIENCES.

(Extrait du *Compte rendu* de la séance du 1er avril 1839.)

RAPPORT

SUR UN

Mémoire de M. Piria, *intitulé:* Recherches sur la Salicine et les produits qui en dérivent.

(Commissaires, MM. Robiquet, Pelouze, Dumas rapporteur.)

La Salicine découverte, il y a quelques années, dans l'écorce de saule, par M. Leroux, a déjà fixé l'attention de l'Académie, qui, prenant en considération les services que cette belle substance rend à la thérapeutique, a décerné à son inventeur un des prix de la succession Montyon. On ne prévoyait guère alors que la Salicine deviendrait un jour l'un des corps les plus remarquables de la Chimie organique, et tout l'intérêt qu'elle pouvait inspirer se concentrait dans ses applications à l'art de guérir.

Aux yeux des chimistes, la Salicine prenait place parmi les corps équivoques dont les propriétés mal définies font généralement le désespoir de ceux qui se livrent à leur examen. Ce ne sont ni des acides, ni des bases, ni des corps éthérés, ni, en un mot, aucune de ces matières douées de

réactions nettes que l'on aime à rencontrer et à étudier.

Mais la Salicine et ses analogues possèdent précisément, en raison même de leur nature mal tranchée, des propriétés qui fixeront sur eux l'attention des chimistes à l'avenir; car tout concourt à prouver que ce sont là des corps renfermant quelques-uns de leurs éléments à un état instable et qui, par cela même, tendent à se convertir, sous l'influence des agents énergiques, en des composés nouveaux doués d'une plus grande stabilité.

C'est ainsi que M. Piria, dès son début, a découvert une réaction nette à l'aide de laquelle les acides convertissent la Salicine en une matière résinoïde et en sucre de raisin. Personne n'aurait prévu ce dernier résultat auquel tout semble promettre de revêtir un jour le caractère d'une loi générale applicable à une certaine classe de corps, dont la Salicine serait le type.

Mais quand l'auteur a eu trouvé que la Salicine se change par les acides en sucre de raisin et en résine, et qu'il s'est demandé comment cette conversion s'opère, le secret lui a échappé doublement, soit qu'il ait essayé de passer de la formule de la Salicine à celle de ces produits, soit qu'il ait cherché à s'expliquer la nature de la force mise en jeu dans ces réactions. C'est que, d'un côté, la formule de la Salicine est peut-être encore un peu douteuse, ce qui rend la comparaison difficile entre ce corps et ceux qui en

dérivent ; c'est que, d'une autre part, l'action des acides sur la Salicine rentre dans cette classe de phénomènes obscurs qu'on range aujourd'hui provisoirement dans un même groupe sous le nom de *phénomènes de contact.*

Ainsi, M. Piria, après avoir analysé la Salicine et le salicinate de plomb, après avoir découvert que les acides convertissent la Salicine en résine et sucre de raisin, et après avoir analysé ces deux produits, se croit forcé de conclure que la conversion de la Salicine en résine et sucre, se fait en vertu d'une force inconnue, et que le partage des éléments s'établit d'une manière qu'on ne peut encore s'expliquer.

Voilà certes des résultats peu encourageants. Mais qu'on ne s'y trompe point : dans l'étude des matières complexes, comme la Salicine, lorsqu'une réaction échappe à l'analyse ou n'offre rien d'important, une autre vous dédommage amplement; c'est ce qui est arrivé à M. Piria.

En effet, soumet-on la Salicine à l'action d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, et bientôt l'on voit l'acide chromique perdre une portion de son oxigène et passer à l'état d'oxide de chrôme. La Salicine se trouve donc ainsi soumise à l'action d'une influence oxidante. A son aide, elle se transforme en nouveaux produits, parmi lesquels figurent l'acide carbonique et l'acide formique, comme on pouvait s'y attendre; mais dont le principal est une huile analogue pour l'aspect aux huiles volatiles,

et qui constitue un corps nouveau de la plus haute importance.

Ce corps joue, en effet, le rôle d'un hydracide ou d'un hydrure. L'hydrogène s'y trouve uni à un radical ternaire $C^{28} H^{10} O^{4}$, et l'hydrure se représente par $C^{28} H^{10} O^{4}, H^{2}$, dans lequel on voit apparaître un radical semblable à celui de l'huile d'amandes amères, et n'en différant que par deux atomes d'oxigène qu'il renferme de plus.

M. Piria désigne ce radical sous le nom de *salicyle*, et il est bien entendu que ce n'est qu'un symbole, de même que la plupart des radicaux de la Chimie organique; mais une fois admis, il devient très facile à son aide de suivre toutes les réactions découvertes par M. Piria.

En effet, l'hydrure de salicyle perd, sous l'influence du chlore, deux volumes d'hydrogène, gagne deux volumes de chlore et constitue ainsi le chlorure de salicyle, $C^{28} H^{10} O^{4}, Ch^{2}$. Le bromure $C^{28} H^{10} O^{4} Br^{2}$, se prépare de la même manière et constitue, comme le chlorure, un composé cristallisable, volatil et très stable.

Nous comparions tout-à-l'heure l'hydrure de salicyle à l'hydrure de benzoïle; mais quelques mots feront saisir les différences caractéristiques qui existent entre eux.

L'hydrure de benzoïle absorbe l'oxigène de l'air et se change en acide benzoïque; l'hydrure de salicyle est inaltérable à l'air.

Le chlorure de benzoïle traité par les alcalis se change en chlorure métallique et en benzoate;

le chlorure de salicyle s'unit aux alcalis sans altération.

L'hydrure de benzoïle ne s'unit point aux oxides métalliques; l'hydrure de salicyle s'unit à eux ou réagit sur eux à la manière des hydracides, et forme ainsi des corps bien définis cristallisables, comme les salicylures de potassium ou de barium, ou bien insolubles comme celui de cuivre.

Ainsi, l'hydrure de salicyle et celui de benzoïle appartiennent à la même famille, mais leur comparaison élargit nos idées sur la Chimie organique, en nous montrant dans les composés binaires du salicyle une stabilité que l'étude du benzoïle ne faisait pas prévoir.

Bien plus, si l'on traite le chlorure de benzoïle par l'ammoniaque, il se forme de l'acide chlorhydrique et le produit qu'on a désigné sous le nom de *benzamide*. Soumet-on le chlorure de salicyle au même traitement, ce n'est pas son chlore qu'il abandonne, mais une portion de son oxigène, et il en résulte un composé très remarquable par la quantité fractionnaire d'azote qu'il renferme. C'est le composé $C^{28}H^{10}O^{4}Az^{\frac{4}{3}}, Ch^{2}$, dans lequel $Az^{\frac{4}{3}}$ représente les deux volumes d'oxigène qui ont disparu.

Comme l'hydrure de salicyle ne s'oxide point à l'air; comme le chlorure de salicyle ne décompose ni l'eau, ni les alcalis, on pouvait désespérer de voir se produire la combinaison oxigénée correspondante à l'hydrure de salicyle, c'est-à-dire l'acide salicylique.

M. Piria est parvenu à l'obtenir, en traitant l'hydrure de salicyle par la potasse concentrée et bouillante. Il se forme de l'acide salicylique $C^{28}H^{10}O^{5}$ et il se dégage de l'hydrogène. Comme on voit, l'acide salicylique est à l'acide benzoïque ce que l'acide azotique est à l'acide azoteux. A beaucoup d'égards, du reste, l'acide salicylique ressemble à l'acide benzoïque; il est, comme lui, peu soluble, fusible, volatil, et cristallise par sublimation en longues aiguilles.

Telle est, en résumé, l'histoire des composés du salicyle que M. Piria a eu l'occasion d'étudier. Il faut ajouter que par un contraste bizarre, tandis que l'hydrure de salicyle est très stable, le salicylure de potassium qui cristallise d'ailleurs en belles lames dorées, s'altère à l'air avec une rapidité singulière et se transforme en absorbant l'oxigène en un acide noir et en acétate de potasse.

Après la découverte de l'hydrure de salicyle, l'un de nous s'est convaincu que ce corps possède les caractères et la composition de l'huile volatile acide découverte dans l'eau distillée de *spiræa ulmaria* par M. Pagenstecher, pharmacien à Berne. A la vérité, quelques analyses publiées par M. Löwig, professeur de chimie à Zurich, donnaient à l'huile de spiræa une formule très différente, car il la représentait par $C^{24}H^{10}O^{4}$; mais les analyses faites par l'un de nous ne laissent aucun doute sur l'inexactitude des premières expériences de M. Löwig.

» Tout récemment, ce dernier vient de publier

une rectification de ces premières recherches; abandonnant ses anciennes formules et se rapprochant des résultats obtenus en France, il adopte la formule $C^{28}H^{12}O^{4}$ qu'il appuie sur des analyses nombreuses (1).

Votre rapporteur a pensé que dans de telles circonstances, il était difficile de ne pas revoir quelques-unes des analyses fondamentales du travail de M. Piria. En effet, toutes les réactions connues de l'hydrure de salicyle se retrouvent dans l'huile de Spiræa; l'identité de ces corps n'est pas douteuse. D'un autre côté, comme il n'existe plus d'huile de Spiræa à Paris, et qu'en tout cas, les produits qu'elle donne paraissent renfermer quelques impuretés difficiles à séparer des produits principaux, l'analyse des combinaisons du salicyle doit être préférée pour fixer la formule de ces corps.

Voici quelques analyses faites sur des produits très purs préparés par M. Piria, avec beaucoup de soin.

Hydrure de salicyle. — 0,305 de cette matière ont donné 0,762 acide carbonique;

0,335 *idem* ont produit 0,836 acide carbonique et 0,152 eau.

Ces résultats équivalent en centièmes aux nombres suivants :

(1) Voir *Annalen der Physik und Chemie*, von Poggendorf; 1839, p. 57; ou bien, *Chemie von organischen Verbindungen*, von Carl Löwig; 1839. Supplément.

I.		II.		Calcul.	
Carbone	69,12	69,05	C^{28}	69,26
Hydrogène	»	5,04	H^{12}	4,84
Oxigène	»	25,91	O^{4}	25,90
		100,00		100,00

Chlorure de salicyle. — 0,300 d'un produit en cristaux prismatiques obtenus par l'alcool et d'une pureté parfaite, ont donné 0,089 eau, et 0,587 acide carbonique; ce qui donne

			Calcul.
Carbone	54,13	C^{28}	54,18
Hydrogène	3,29	H^{10}	3,16
		O^{4}	20,25
		Ch^{2}	22,41
			100,00

Salicylure de cuivre. — 0,400 de cette matière ont fourni 0,125 eau et 0,799 acide carbonique;

0,417 ont fourni 0,103 oxide de cuivre;

d'où l'on déduit

Carbone	55,27	C^{28}	55,50
Hydrogène	3,46	H^{10}	3,24
Oxigène	21,53	O^{4}	20,74
Cuivre	19,74	Cu	20,52
	100,00		100,00

Ainsi les formules de M. Piria sont pleinement confirmées par ces analyses, et tout porte à croire que le nouveau travail de M. Lœwig estime encore trop bas le carbone de ces divers corps.

Voici les formules des divers produits examinés par M. Piria :

$H^2,C^{28}H^{10}O^4$........ hydrure de salicyle,
$Ch^2,C^{28}H^{10}O^4$........ chlorure de salicyle,
$Br^2,C^{28}H^{10}O^4$........ bromure de salicyle,
$Cu,C^{28}H^{10}O^4$......... salicylure de cuivre,
$K,C^{28}H^{10}O^4+xAq$.... salicylure de potassium,
$Ba,C^{28}H^{10}O^4+2Aq$... salicylure de barium,
$O,C^{28}H^{10}O^4$......... acide salicylique,
$O,C^{28}H^{10}O^3,AgO$..... salicylate d'argent,
$Az^2O^4,C^{28}H^{10}O^4$...... nitro-salicide,
$Ch^2,C^{28}H^{10}Az^{\frac{4}{3}}O^2$..... chlorosamide,
$Br^2,C^{28}H^{10}Az^{\frac{4}{3}}O^2$..... bromosamide.

Remarquons en passant que l'hydrure de salicyle possède exactement la même composition que l'acide benzoïque ordinaire, que ces deux corps ont la même densité sous forme de vapeurs, et que leurs combinaisons avec les bases présentent la même composition.

C'est un des cas d'isomérie les mieux établis et les mieux expliqués. Car on peut dire à la fois pourquoi les deux corps se ressemblent par la composition, et comment ils diffèrent par l'arrangement des éléments.

Il serait facile de faire ressortir tout ce que le travail de M. Piria renferme d'important pour la théorie de la Chimie organique, mais ce serait sortir du rôle d'une Commission que d'aborder ici des discussions dans lesquelles chacun de nous veut et doit conserver son individualité.

Dans le travail que M. Piria a soumis au jugement de l'Académie, on remarque les points suivants :

1°. La conversion de la Salicine au contact des acides en sucre de raisins et en résine ;

2°. La conversion de la Salicine par l'action de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse en une huile volatile, circonstance tout-à-fait nouvelle dans le mode de production des huiles essentielles;

3°. L'isomérie exacte de cette huile avec l'acide benzoïque sous le triple rapport de la composition, de la densité en vapeur et du poids atomique;

4°. La démonstration que cette huile doit être envisagée comme l'hydrure d'un radical ternaire analogue au benzoïle et dont la formule devient $C^{28}H^{10}O^{4},H^{2}$;

5°. L'étude exacte de cet hydrure et celle des corps qui en dérivent, et qui tous sont remarquables par leur stabilité, leur facile production, leur belle cristallisation et la netteté des phénomènes auxquels ils donnent naissance.

M. Piria a fait preuve, dans le cours du long travail auquel il s'est livré sur cette matière, d'une rare pénétration et d'une sûreté de jugement peu commune. Les réactions qu'il observait ont été bien analysées, les corps obtenus étudiés par les procédés les plus exacts et les plus convenables.

Il lui reste un regret, c'est de n'avoir pas pu éclaircir encore la manière dont l'hydrure de salicyle dérive de la Salicine. La formule $C^{40}H^{28}O^{11}$ étant adoptée pour la Salicine, donnerait.... $C^{28}H^{14}O^{4} + C^{12}H^{14}O^{7}$, qui représentent du sucre de raisin et du bihydrure de salicyle. Elle s'accorde assez bien avec l'analyse de la Salicine ; elle

explique bien l'action oxidante qui détruirait les éléments du sucre et dégagerait l'hydrure de salicyle. Mais cette formule s'accorde mal avec l'analyse du salicinate de plomb et du produit de l'action du chlore sur la Salicine. Cependant M. Piria doit la soumettre à de nouvelles épreuves, à la demande de votre Commission.

Cette circonstance écartée, le travail de M. Piria demeure comme l'un des plus parfaits dont la Chimie organique se soit dès long-temps enrichie. Il fait présager tout ce que la Chimie doit espérer des travaux de ce jeune savant, qui va bientôt reporter à Naples, sa patrie, le goût des études fortes et sérieuses.

En vous demandant une place honorable dans le *Recueil des Savans étrangers* en faveur du Mémoire de M. Piria, votre Commission ne fait que remplir un devoir; car l'exactitude des résultats qu'il contient, leur importance et leur nouveauté lui dictaient cette conclusion.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

RECHERCHES

SUR LA SALICINE

ET

LES PRODUITS QUI EN DÉRIVENT;

PAR M. R. PIRIA.

Il y a peu de substances en chimie dont l'étude ait si peu attiré l'attention des chimistes, que celle de la salicine. On sait que depuis sa découverte par M. Leroux, MM. Pelouze et Jules Gay-Lussac ont fait connaître les résultats de l'analyse élémentaire de cette matière, et que, presque à la même époque, Braconnot constata quelques unes de ses propriétés. Je ne sache pas qu'elle ait été l'objet de recherches postérieures.

La difficulté avec laquelle la salicine entre en combinaison avec d'autres corps, a été probablement la cause de l'oubli dans lequel cette substance est restée jusqu'à

l'époque où j'ai entrepris ce travail. Et en effet, un corps dont on ne peut déterminer le poids atomique à l'aide de combinaisons bien définies, était bien loin de faire espérer que son étude pût amener à des résultats importans.

J'ai été assez heureux de parvenir dès mon début à combiner la salicine avec l'oxide de plomb. L'analyse de cette combinaison me permit d'établir la formule de la salicine, soit à l'état libre, soit à l'état combiné. Ce premier pas m'encouragea à poursuivre mes recherches sur ce terrain que je croyais bien stérile d'abord, mais que bientôt j'ai reconnu comme très fécond en résultats nouveaux et intéressans. Je ne me flatte pas que ce travail soit suffisant pour compléter l'étude de la salicine; je suis persuadé au contraire que ce sujet est encore bien loin d'être épuisé. Le procédé long et dispendieux dont j'ai dû faire usage pour préparer l'hydrure de salicyle, à l'aide duquel on obtient les composés plus intéressans dont ce travail est l'objet, m'ayant empêché de préparer de grandes masses de produits, je n'ai pu faire de chacun une étude aussi complète que je l'aurais désiré suivant l'importance du sujet. Mais j'espère y revenir et de pouvoir combler quelques lacunes que je suis obligé de laisser dans le présent mémoire.

Je ne pourrais, sans manquer à un devoir de reconnaissance, passer sous silence combien je suis redevable à la bonté de M. Dumas, qui m'a permis d'exécuter ce long travail dans son laboratoire en m'aidant de ses conseils bienveillans.

Salicine à l'état libre.

Cette matière est blanche, cristallisée en paillettes, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, fusible au dessus de 100°; elle ne contient pas d'azote, et ne perd pas d'eau par l'action d'une température de 200 degrés. L'acide sulfurique lui communique une belle couleur rouge intense; l'action qu'exercent sur elle les acides faibles, les corps oxidans, le chlore, etc., sera décrite avec détail dans la suite du mémoire.

La composition élémentaire de la salicine a été déterminée par MM. Pelouze et Jules Gay-Lussac. D'après ces chimistes, la salicine est composée de

Carbone........	55,49
Hydrogène......	6,38
Oxigène........	38,13
	100,00

Les analyses qne j'en ai faites s'accordent aussi bien qu'on peut le désirer avec celle-ci. En voici les résultats numériques :

	I.	II.	III.
Salicine employée.....	0,406	0,371	0,276
Eau................	0,233	0,214	0,160
Acide carbonique.....	0,817	0,738	0,554

D'après ces données, 100 parties de salicine renferment :

	I.	II.	III.
Carbone	55,68	55,04	55,54
Hydrogène ..	6,36	6,39	6,43
Oxigène	37,96	38,57	38,03
	100,00	100,00	100,00

Ce point établi, je passe immédiatement à la description des produits qui dérivent de l'action des différens corps sur la salicine ; et au premier rang je placerai les corps qui se produisent toutes les fois qu'on soumet la salicine à l'influence d'un corps oxidant dans des conditions particulières, leur histoire étant tout-à-fait indépendante de celle de la salicine.

A la fin du mémoire, je ne manquerai pas de me livrer à la discussion de quelques expériences, à l'aide desquelles je crois être parvenu à établir la formule de la salicine et le poids de son équivalent.

Action des corps oxidans.

L'action que quelques corps oxidans exercent sur la salicine, est sans contredit des plus remarquables que la chimie nous offre. L'examen des produits de cette réaction m'a conduit à des résultats tout-à-fait inattendus.

On savait d'après les expériences de Dœbereiner sur la production de l'acide formique, que la salicine, ainsi que le plus grand nombre des matières organiques connues, donne de l'acide formique et de l'acide carbonique lorsqu'on la traite par le peroxide de manganèse et l'acide sulfurique étendu. De mon côté, j'ai obtenu le même résultat. Mais en faisant usage d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique comme agent d'oxidation, outre l'acide carbonique et l'acide formique qu'on obtient comme dans le cas précédent, il se produit une autre matière fort remarquable, qui a une très grande ressemblance avec les huiles essentielles. J'appelle ce corps *hydrure de salicyle* pour rappeler l'ana-

logie intime qui existe entre lui et l'essence d'amandes amères que, d'après les belles recherches de MM. Liebig et Wœhler, la plupart des chimistes s'accordent à regarder comme l'hydrure d'un radical composé. Nous allons voir que l'hydrure de salicyle se comporte exactement de la même manière avec le plus grand nombre de corps, et j'ai été conduit par cela à envisager sa composition d'une manière analogue.

Salicyle.

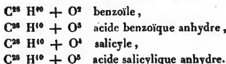
C'est par cette dénomination que je désigne un corps jusqu'ici inconnu à l'état libre, et qui joue le rôle d'un corps simple dans ses combinaisons avec les différens corps. Comme le benzoïle, il forme des combinaisons bien définies avec l'hydrogène, l'oxigène, le chlore, le brôme, et en outre avec les métaux.

Le salicyle a pour formule $C^{28} H^{10} O^4$, et ses combinaisons se représentent toutes par un équivalent de salicyle uni à un équivalent d'un autre corps.

Le benzoïle étant composé de $C^{28} H^{10} O^2$, on voit que ces deux corps ne diffèrent entre eux que par de l'oxigène. On pourrait envisager le salicyle comme un bioxide de benzoïle, ou bien ces deux radicaux comme deux différens degrés d'oxidation d'un carbure d'hydrogène qui aurait pour formule $C^{28} H^{10}$.

On sait, en effet, que M. Dumas a émis une hypothèse il y a quelques années, d'après laquelle le benzoïle et l'acide benzoïque anhydre étaient regardés comme deux oxides de ce carbure d'hydrogène hypothétique, qu'il appela benzogène. Le salicyle et l'acide salicylique

seraient deux autres oxides du benzogène. Le benzogène forme par conséquent, d'après cette hypothèse, quatre combinaisons différentes avec l'oxigène ; et sous ce rapport, il est comparable aux corps simples les mieux connus. Voici quelle serait la série de ces oxidations :



$C^{28}\ H^{10} + O^{2}$ benzoïle,
$C^{28}\ H^{10} + O^{3}$ acide benzoïque anhydre,
$C^{28}\ H^{10} + O^{4}$ salicyle,
$C^{28}\ H^{10} + O^{5}$ acide salicylique anhydre.

Hydrure de salicyle.

L'hydrure de salicyle brut se présente sous forme d'une huile colorée en rouge plus ou moins intense ; son odeur aromatique et agréable ressemble un peu à celle de l'essence d'amandes amères ; une simple distillation suffit pour la priver de sa couleur. L'huile distillée est tout-à-fait incolore ; mais si on la laisse au contact de l'air ou bien dans des flacons mal bouchés, elle redevient rouge. Au reste, sauf la couleur, les autres propriétés de l'huile ne sont pas changées par le contact de l'air ; sa saveur est brûlante et aromatique comme celle des huiles essentielles.

L'eau en dissout une quantité assez notable, et la solution aqueuse possède l'odeur et la saveur de l'huile elle-même. Elle est sans action sur le papier de tournesol ; mise en contact avec les sels de peroxide de fer, elle y produit une teinte violette intense. Cette couleur, à l'abri du contact de l'air, ne subit aucun changement, mais par l'action de l'air ou d'un acide, elle devient d'un jaune sale. Les sels de protoxide de fer et de tout autre

métal n'ont pas d'action sur une dissolution aqueuse d'hydrure de salicyle.

L'alcool et l'éther dissolvent l'hydrure de salicyle en toutes proportions; l'eau le précipite. Sa densité est de 1,1731 à la température de 13°,5; il bout à 196°,5 C. sous la pression de $0^{m},760$.

L'hydrure de salicyle décompose les carbonates alcalins, même à froid. A l'aide d'une faible chaleur, la décomposition est très manifeste; l'hydrure est bientôt dissout, et l'acide carbonique se dégage.

Les alcalis caustiques mis en contact avec l'hydrure de salicyle, se combinent avec lui. La combinaison se fait avec dégagement de chaleur, et le composé qui en résulte se sépare du liquide alcalin si celui-ci était suffisamment concentré.

Le chlore et le brôme exercent sur l'hydrure de salicyle une réaction très énergique, accompagnée d'une grande élévation de température et d'un dégagement d'acide hydrochlorique ou hydrobromique. La matière tout entière est convertie en chlorure ou bromure de salicyle.

L'iode se dissout abondamment dans l'hydrure de salicyle, sans agir sur lui ni à froid, ni à chaud.

L'acide nitrique concentré l'attaque vivement, et le change d'abord en un corps jaune azoté, *nitrosalicide*, et ensuite dans un acide qui possède la composition et les principaux caractères de l'acide carbazotique. Ces deux produits seront décrits à part.

La méthode que j'ai reconnue la plus avantageuse pour obtenir l'hydrure de salicyle, est la suivante. On dissout dans une quantité d'eau convenable 4 parties

de bichromate de potasse, et on y ajoute 3 parties d'acide sulfurique concentré ordinaire. D'un autre côté, on dispose une cornue tubulée, munie d'un récipient entouré d'eau froide; on introduit dans la cornue la quantité de salicine sur laquelle on veut opérer, avec 6 fois son poids d'eau, et on chauffe. Lorsque toute la salicine est dissoute et que la solution est près d'atteindre son point d'ébullition, on y verse par la tubulure de la cornue, et par petites portions à la fois, la dissolution du bichrômate et d'acide sulfurique. A chaque addition, il se manifeste une vive réaction : le mélange se colore en vert par la production du sulfate de chrôme; en même temps il distille une eau laiteuse qui tient l'hydrure en suspension. Par le repos, l'hydrure de salicyle se dépose au fond du récipient, d'où on peut le retirer avec une pipette.

Avant d'entrer dans les détails relatifs à la composition de l'hydrure de salicyle et de ses dérivés, je m'arrêterai encore un instant sur les circonstances qui accompagnent sa production.

On ne peut, en effet, s'empêcher d'être frappé de cette singulière différence qu'on remarque entre les produits que la salicine fournit sous l'influence des divers corps oxidans. Ainsi que je l'ai dit déjà, traitée par l'acide sulfurique et le peroxide de manganèse, elle ne donne que de l'acide carbonique et formique. Il en est de même d'un mélange de peroxide de plomb et de d'acide sulfurique; tandis qu'en substituant le bichromate de potasse aux peroxides métalliques, les produits de la réaction sont tout autres.

Un examen attentif des conditions dans lesquelles la

salicine se trouve placée dans les deux cas, conduit naturellement à se demander si la présence ou l'absence de l'acide libre pourrait être la cause qui modifie la nature des produits qui en dérivent. Lorsqu'en effet on traite la salicine par une dissolution de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique, tous les élémens de la réaction se trouvant dissous dans le même liquide, à mesure que le bichromate est attaqué il se produit de la potasse et de l'oxide de chrôme, qui, dans les proportions indiquées, se trouvent en quantité suffisante pour neutraliser l'acide sulfurique et même au delà. Il en résulte par conséquent du sulfate de potasse et du sulfate de chrôme, qui ne peuvent exercer aucune action sur la matière organique, et l'oxigène à l'état naissant peut être regardé comme le seul élément qui intervient dans la réaction. Au contraire, dans le cas où la salicine s'oxide sous l'influence des peroxides métalliques et de l'acide sulfurique, on conçoit parfaitement que, par l'insolubilité du peroxide employé, la réaction ne peut pas être, pour ainsi dire, instantanée, et la salicine se trouve pendant toute la durée de l'opération soumise à l'action simultanée de l'oxigène naissant et de l'acide libre qui, comme j'aurai l'occasion de le démontrer, la convertit en *salirétine* et en sucre. Ces produits de la décomposition de la salicine, en s'oxidant à leur tour, donnent de l'acide carbonique et de l'acide formique. Ainsi, on peut s'expliquer cette différence d'action en admettant que dans le premier cas c'est la salicine qui s'oxide, et que dans l'autre, l'oxigène agit sur la salirétine et le sucre.

Voici les expériences sur lesquelles je me fonde pour déduire cette conclusion : 1° l'action que les acides li-

bres exercent sur la salicine ; 2° je me suis assuré que la salirétine ne produit pas la moindre trace d'hydrure de salicyle lorsqu'on la traite par une dissolution de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique ; 3° si on distille un mélange de salicine, de bichrômate de potasse et d'acide sulfurique, comme pour préparer l'hydrure, avec la précaution de mettre plus d'acide qu'il n'en faut pour former des composés neutres avec les produits de la décomposition du bichrômate, on obtient à peine quelques traces d'hydrure de salicyle et quelquefois pas du tout. En même temps, on aperçoit la salirétine produite surnager le liquide. A partir de cette époque, il est impossible d'obtenir la moindre quantité de produit.

L'hydrure de salicyle, ainsi que son nom l'indique, a une composition telle, qu'on peut l'envisager comme une combinaison de salicyle avec un équivalent d'hydrogène. La composition de celui-ci étant $C^{28} H^{10} O^4$, celle de l'hydrure devient $C^{28} H^{12} O^4$. J'en ai fait quatre analyses par la combustion avec l'oxide de cuivre sur des produits parfaitement anhydres. Pour avoir l'hydrure dans cet état, je l'ai d'abord rectifié sur le chlorure de calcium fondu pendant vingt-quatre heures. L'huile décantée a été distillée, et quand la moitié environ du produit était passée, on a recueilli à part l'autre moitié. C'est sur cette dernière que j'ai fait les analyses suivantes :

	I.	II.	III.	IV.
Hydrure de salicyle...	0,445	0,474	0,409	0,361
Eau...............	0,195	0,209	0,180	0,165
Acide carbonique....	1,117	1,185	»	0,906

Ces données, traduites en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.......	69,45	69,11	»	69,44
Hydrogène.....	4,86	4,89	4,88	5,07
Oxigène.......	25,69	26,00	»	25,49
	100,00	100,00	»	100,00

Le calcul donnerait :

C^{28}........	1070,16	69,26
H^{12}........	74,88	4,84
O^{4}.........	400,00	25,90
	1545,04	100,00

D'après cela, l'hydrure de salicyle est isomérique avec l'acide benzoïque hydraté.

Pour savoir si, à l'état de vapeur, ces deux corps présenteraient une condensation différente, j'ai pris la densité de la vapeur par le procédé de M. Dumas. Voici les données de cette expérience :

Excès du poids du ballon plein de vapeur sur celui du ballon plein d'air..............	$0^{gr},421$
Volume du ballon en centim. cubes........	233
Température de la vapeur marquée par le thermomètre à mercure 230° C., correspond. à thermomètre à air.	225° du
Température atmosphérique..............	13°
Pression..............................	$0^{m},764$
Air resté avec la vapeur..................	0,0

Densité de la vapeur ... 4,276

La densité que MM. Dumas et Mitscherlich, chacun

de leur côté, ont trouvée pour la vapeur de l'acide benzoïque hydraté, est exactement la même que celle que je viens de trouver pour l'hydrure de salicyle. Dès lors, chaque volume de vapeur de ce dernier corps renferme :

7 vol.	vapeur de carbone......	= 2,9512
3	hydrogène............	= 0,2064
1	oxigène..............	= 1,1026
	1 vol. hydrure de salicyle	= 4,2602

comme l'acide benzoïque cristallisé.

La chimie présente peu de cas d'une isomérie aussi parfaite, où deux matières tout-à-fait distinctes ont à la fois la même composition élémentaire, le même poids atomique et la même condensation de leurs élémens à l'état de vapeur. Nous allons voir aussi que les combinaisons qui résultent de l'union de l'hydrure de salicyle avec les bases ont la même composition que les benzoates correspondans supposés anhydres.

On sait que suivant l'une des théories la plus généralement reçue parmi les chimistes, l'acide benzoïque est regardé comme l'oxide d'un radical composé, le benzoyle. Cette manière d'envisager l'arrangement moléculaire de ses élémens, s'accorde admirablement avec l'ensemble de ses réactions, et explique la stabilité remarquable dont ce corps jouit sous l'influence des agens les plus énergiques. L'hydrure de salicyle, au contraire, éprouve de profondes altérations de la part d'un grand nombre de corps, d'où résultent des composés nouveaux, mais d'une composition bien définie et liées par des relations simples avec celle de l'hydrure de salicyle.

Celui-ci n'entre pas en combinaison directe avec d'autres corps. Le chlore, le brôme, les oxides métalliques, en agissant sur lui, enlèvent un équivalent d'hydrogène, et un équivalent de chlore, de brôme ou de métal entrant à sa place, s'ajoute aux autres élémens de l'hydrure. Dans l'hydrure de salicyle, il y a par conséquent un équivalent d'hydrogène qui peut être remplacé par un équivalent d'un autre corps, et une autre partie qui demeure toujours invariable et qui entre dans une foule de combinaisons. C'est cette dernière que j'ai regardée comme un radical composé analogue au benzoyle ou plutôt au cyanogène, et pour rappeler son origine, je l'ai appelé *salicyle*.

L'hydrure de salicyle serait une combinaison du salicyle avec un équivalent d'hydrogène, et aurait pour formule $C^{28}\ H^{10}\ O^{4} + H^{2}$. Ce corps est un véritable hydracide à radical composé, comme l'acide hydrocyanique. Les oxides métalliques agissent sur lui exactement de la même manière. Un équivalent d'hydrogène de l'hydrure enlève l'oxigène de l'oxide, et il en résulte une combinaison du salicyle avec le métal. Maintenant, on conçoit pourquoi l'isomérie qui existe entre l'acide benzoïque et l'hydrure de salicyle se poursuit dans leurs combinaisons salines; ou en d'autres termes, pourquoi les benzoates anhydres sont isomériques avec les salicylures métalliques correspondans $C^{28}\ H^{10}\ O^{3} + M\ O$ étant $=$ $C^{28}\ H^{10}\ O^{4} + M$.

D'où il résulte que l'hydrure de salicyle est à l'acide benzoïque hydraté, ce que l'acide oxalique $C^{4}\ O^{4} + H^{2}$, dans la manière de voir de M. Dulong, est au même corps tel qu'il est considéré aujourd'hui, $C^{4}\ O^{3} + H^{2}\ O$.

Salicylures métalliques.

Salicylure de potassium. — On peut se procurer cette combinaison avec la plus grande facilité. Il suffit, pour cela, de mêler l'hydrure de salicyle avec une dissolution très concentrée de potasse marquant à peu près 45°. B. En agitant le mélange avec une baguette en verre, l'huile se prend en une masse jaune cristalline qui se sépare de la liqueur alcaline en excès. On l'exprime rapidement entre des doubles de papier brouillard, et on la dissout dans une petite quantité d'alcool anhydre, à chaud. Par le refroidissement de la solution, le salicylure cristallise en tables carrées d'une grande régularité.

Le salicylure de potassium est d'une belle couleur jaune d'or; il est gras au toucher, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et doué d'une réaction alcaline. S'il est bien sec, il ne s'altère pas au contact de l'air; mais à l'état humide il commence dans l'espace de quelques minutes à se couvrir de taches vertes d'abord, et ensuite noires. Cette altération se communique bientôt à toute la masse qui finit par devenir noire comme le noir de fumée. J'aurai l'occasion de revenir plus tard sur la nature de cette altération.

L'acide carbonique n'altère point le salicylure de potassium, ni à l'état sec, ni à l'état humide. Mais le plus grand nombre des autres acides le décomposent en mettant l'hydrure de salicyle en liberté. Sa dissolution aqueuse est colorée en violet foncé par les sels de peroxide de fer, sans donner de précipité. Elle est précipi-

tée en jaune par les sels de plomb, d'argent, de protoxide et de peroxide de mercure, de manganèse, de baryte, etc.

Le salicylure de potassium contient une certaine quantité d'eau de cristallisation dont on ne parvient pas à le priver sans le décomposer en partie. L'eau qui se dégage quand on chauffe le salicylure de potassium est toujours accompagnée d'un peu d'hydrure de salicyle. Cette circonstance m'a empêché de déterminer avec rigueur son eau de cristallisation.

Le salicylure de potassium à l'état anhydre doit être composé d'un équivalent de salicyle et d'un équivalent de métal. En effet, par double décomposition, il donne des salicylures insolubles qui ont cette composition, et la liqueur qui reste est parfaitement nentre au papier.

Salicylure d'ammonium. — En mettant l'hydrure de salicyle en contact avec l'ammoniaque concentrée, le tout se prend en une belle masse jaune, cristalline, peu soluble dans l'eau. En faisant arriver du gaz ammoniac sur l'hydrure, les mêmes phénomènes se manifestent. Dans ce dernier cas, le salicylure d'ammonium se présente sous forme d'aiguilles jaunes? Ce composé, exposé dans le vide et même à l'air libre, se détruit avec la plus grande rapidité. Il se dégage de l'ammoniaque et l'huile est mise en liberté. C'est pour cette circonstance que je n'ai pas déterminé sa composition par l'analyse directe. Mais on pourrait la déduire d'après le volume de gaz ammoniac qui est absorbé par un poids connu d'hydrure.

Salicylure de barium. — On peut préparer ce sel par double décomposition en versant une dissolution de chlorure de barium dans une solution concentrée de salicy-

lure de potassium. Le salicylure de barium se précipite en poudre cristalline d'une belle couleur jaune. Un autre procédé consiste à saturer à chaud une dissolution de baryte avec l'hydrure de salicyle; le salicylure de barium cristallise par le refroidissement de la liqueur en aiguilles jaunes. Il est peu soluble dans l'eau, surtout à froid.

I. 0,522 salicylure de barium ont donné 0,292 sulfate de baryte. D'un autre côté,

0,650 du même ont produit par la combustion 0,200 eau et 0,898 acide carbonique.

D'après ces données, ce sel est composé de

		Théorie.	Analyse.
C^{28}........	1070,16	40,93	41,15 (1)
H^{14}........	87,36	3,34	3,41
O^{6}........	600,00	22,96	32,57
Ba........	856,88	32,77	32,87
	2614,40	100,00	100,00

D'après cette composition, le salicylure de barium renfermerait deux atomes d'eau de cristallisation. Pour m'en assurer d'une manière directe, j'ai déterminé la perte que le sel éprouve en le chauffant jusqu'à 160° dans un courant d'air sec au moyen de l'appareil à dessiccation de M. Liebig.

1,237 salicylure de barium, desséché comme il vient d'être dit, ont perdu 0,110. Ce qui donne pour cent :

(1) La quantité de carbone donnée par l'analyse n'est que de 38,22, mais il faut ajouter à cette quantité celle qui est retenue par la baryte à l'état de carbonate. Cette dernière étant égale à 2,23, le total du carbone devient 41,15.

		Théorie.	Analyse.
$C^{28} H^{10} O^4 + Ba =$	2389,44	91,4	91,2
$2Aq =$	224,96	8,6	8,8
	2614,40	100,0	100,0

Salicylure de cuivre. — Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à agiter l'hydrate de cuivre récemment précipité dans une dissolution d'hydrure de salicyle en excès. Dès que l'hydrate de cuivre rencontre la dissolution, sa couleur change et devient d'un beau vert pré. On jette sur un filtre la combinaison, on la lave avec un peu d'alcool, et on la dessèche au bain-marie. En cet état, le salicylure de cuivre se présente sous forme d'une poudre verte, très légère, d'une saveur cuivreuse et aromatique peu sensible, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. En le chauffant sur une lame de platine, au contact de l'air, il se dégage des vapeurs blanches abondantes, dont une partie, en se condensant sur les parties froides de la matière, forme un sublimé cristallin, qui se compose de très petites paillettes douées d'un reflet irisé.

Un premier produit a donné pour

I. 0,326 matière, 0,082 oxide de cuivre.

0,466 du même ont produit 0,146 eau et 0,939 acide carbonique.

Voici les données analytiques d'un deuxième produit :

II. 0,310 matière ont laissé 0,079 oxide de cuivre.

0,466 matière ont donné 0,144 eau et 0,925 acide carbonique.

Ces nombres conduisent à la formule suivante :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{28}.......	1070,16	55,50	55,75	54,94
H^{10}.......	62,40	3,24	3,47	3,42
O^{4}........	400,00	20,74	20,70	21,30
Cu.......	395,70	20,52	20,08	20,34
	1928,26	100,00	100,00	100,00

Acide salicylique ou oxide de salicyle.

Le seul procédé par lequel je sois parvenu à préparer ce corps, consiste à chauffer l'hydrure de salicyle avec un excès de potasse. Le mélange devient d'un rouge brun au commencement ; mais il arrive une époque où le tout se décolore presque en entier. En même temps il se dégage beaucoup de gaz hydrogène, comme cela arrive pour l'hydrure de benzoyle traité de la même manière. Dès que le dégagement de l'hydrogène est cessé, on retire la masse du feu, on la dissout dans l'eau et on y verse de l'acide hydrochlorique jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès dans la liqueur. L'acide salicylique se précipite sur-le-champ en houppes cristallines qui ont toute l'apparence de l'acide benzoïque. En le dissolvant dans l'eau chaude, on l'obtient parfaitement blanc, et cristallisé par le refroidissement du liquide.

L'acide salicylique est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il est volatil sans décomposition, et on le sublime avec la plus grande facilité. Dans cet

état, il cristallise en longues aiguilles et ressemble beaucoup à l'acide benzoïque sublimé.

Il a une saveur un peu douceâtre qui irrite la gorge, rougit avec énergie le papier tournesol, et décompose les carbonates alcalins avec dégagement d'acide carbonique.

L'acide sulfurique concentré, mis en contact de l'acide salicylique, ne l'altère pas à froid. A chaud, le mélange se noircit et il se dégage de l'acide sulfureux.

L'acide nitrique concentré n'altère pas l'acide salicylique à froid; mais à peine chauffe-t-on le mélange qu'il se manifeste une réaction très vive, accompagnée de dégagement de vapeurs intenses. La liqueur est fortement colorée en jaune au commencement, mais en peu de temps elle a une couleur jaune pâle. Evaporée à consistance sirupeuse, elle était presque incolore. Par le repos, elle a laissé déposer de petits cristaux jaunes, d'une saveur très amère. Leur dissolution aqueuse avait un ton de couleur beaucoup plus intense que la matière solide. Ce produit de l'action de l'acide nitrique sur l'acide salicylique m'a paru identique avec l'acide que l'on obtient en traitant de la même manière l'hydrure de salicyle. Mais je n'en suis pas sûr. La petite quantité de matière sur laquelle j'ai opéré m'ayant empêché de décider ce point.

L'acide salicylique contient un atome d'eau dont on le prive en le combinant avec les bases. Sa formule est par conséquent $C^{28} H^{10} O^{5} + H^{2} O$. Voici du reste les résultats de l'analyse de ce corps :

I. 0,307 acide cristallisé donnent 0,122 eau et 0,678 acide carbonique.

II. 0,350 du même produisirent 0,140 eau et 0,775 acide carbonique.

Ce qui donne en centièmes :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{28}.......	1070,16	61,32	61,10	61,27
H^{12}.......	74,88	4,29	4,41	4,43
O^{6}........	600,00	34,39	34,43	34,33
	1745,04	100,00	100,00	100,00

J'ai préparé le salicylate d'argent en faisant digérer l'ammoniaque avec l'acide salicylique à la chaleur de l'ébullition. Après que tout l'excès d'ammoniaque fut chassé, on précipita la liqueur par le nitrate d'argent neutre; le salicylate d'argent se précipita sous forme d'une poudre blanche insoluble. Après l'avoir broyé, on l'a séché au bain-marie. Voici les résultats de son analyse :

0gr,420 salicylate d'argent ont donné 0,079 d'eau, et 0,530 d'acide carbonique.

0,307 du même ont laissé 0,133 d'argent métallique.

Ces données conduisent à la composition suivante :

		Théorie.	Analyse.
C^{28}.......	1070,16	34,70	34,91
H^{10}.......	62,40	2,02	2,09
O^{5}.......	500,00	16,22	16,43
Ag O.......	1451,51	47,06	46,57
	3084,17	100,00	100,00

Altération du salicylure de potassium humide au contact de l'air, et acide mélanique.

J'ai eu déjà l'occasion de dire que lorsque l'on abandonne le salicylure de potassium un peu humide au contact de l'air, il s'altère promptement en se couvrant de taches qui sont d'abord vertes, et deviennent enfin tout-à-fait noires. Au bout de trois ou quatre jours, toute la masse est devenue noire. Si on fait l'expérience dans une éprouvette remplie d'oxigène, on voit le mercure monter à mesure que la réaction avance, et l'oxigène finit par disparaître entièrement sans qu'il se forme d'autre gaz. Dans un gaz qui ne contient pas d'oxigène, cette transformation n'a pas lieu. Elle est également nulle lorsque le gaz et la matière sont bien secs. Pour que la réaction se manifeste, il faut de temps en temps arroser la masse avec quelques gouttes d'eau.

Quand l'altération est achevée, la matière présente l'aspect d'une masse charbonneuse. En la traitant par l'eau à plusieurs reprises, il reste une poudre noire qui ressemble à du noir de fumée. Cette poudre est insipide, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et dans les dissolutions des alcalis caustiques. Les acides versés dans une dissolution alcaline de cette matière en précipitent la matière noire avec ses propriétés. Elle décompose les carbonates alcalins avec dégagement d'acide carbonique. Chauffée sur une lame de platine, elle brûle sans flamme et sans laisser de résidu. J'appelle cette matière *acide mélanique*, à cause de sa couleur. J'ai préparé le mélanate d'argent en faisant digérer l'ammonia-

que sur un excès d'acide mélanique, et en précipitant la dissolution ammoniacale par le nitrate d'argent parfaitement neutre. Le mélanate d'argent se précipite sous forme d'un dépôt noir et pesant. C'est ce sel que j'ai analysé de préférence pour établir la composition de l'acide mélanique. Voici les nombres que j'ai obtenus :

0,500 mélanate d'argent ont donné 0,088 eau et 0,500 acide carbonique.

0,200 du même ont laissé 0,096 argent.

La composition du mélanate d'argent, calculée d'après ces données, s'accorde avec la formule $C^{20} H^{8} O^{5} + Ag\,O$.

On a en effet :

		Théorie.	
C^{20}.........	764,40	27,63	27,67
H^{8}.........	49,92	1,71	1,95
O^{5}.........	500,00	18,18	18,82
Ag O.......	1451,61	52,48	51,56
	2765,93	100,00	100,00

L'acide libre a donné

I. 0,350 matière, 0,127 eau et 0,722 acide carbonique.

II. 0,325 matière, 0,674 acide carbonique.

D'où l'on tire pour cent parties :

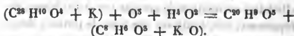
			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{20}.........	764,40	58,16	57,08	57,40
H^{8}.........	49,92	3,80	4,01	»
O^{5}.........	500,00	38,04	38,91	»
	1314,32	100,00	100,00	

Pour connaître ce qu'étaient devenus les autres élémens du salicylure de potassium, j'ai examiné la solution aqueuse provenant du traitement de la masse charbonneuse par l'eau.

Elle est parfaitement neutre au papier. Evaporée, elle laissa un résidu salin presque tout-à-fait blanc, déliquescent, qui, brûlé sur une lame de platine, donne du carbonate de potasse. Cette dissolution n'est pas précipitée, ni par les sels de chaux, ni par les sels de baryte, ni par l'acétate de plomb. Le nitrate d'argent et le protonitrate de mercure y occasionnent un précipité blanc, floconneux. D'après ces essais, il résulterait qu'elle contient de l'acétate de potasse. Pour écarter toute incertitude, j'ai mêlé une partie de cette dissolution avec de l'acide sulfurique en léger excès. Le mélange fut distillé jusqu'aux quatre-cinquièmes environ. La liqueur distillée avait une faible odeur de vinaigre; on y ajouta de l'hydrate de baryte en excès. L'excès de la baryte fut précipité par un courant d'acide carbonique. La solution, après avoir bouilli pendant quelques minutes, fut évaporée. Il resta une masse saline qui avait tous les caractères de l'acétate de baryte. En traitant cette masse par l'acide sulfurique concentré, d'abondantes vapeurs d'acide acétique se sont dégagées.

De tout ce qui précède, il résulte que par l'altération du salicylure de potassium à l'air, il se produit de l'acide mélanique et de l'acétate de potasse. D'un autre côté, puisque la quantité d'acide acétique produite se trouve justement dans le rapport pour former un sel neutre avec la potasse, il en résulte que pour chaque atome de salicylure de potassium, il se produit un atome

d'acide acétique. Si à un atome de salicylure de potassium on ajoute trois atomes d'oxigène et les élemens de deux atomes d'eau, on a un atome d'acide mélanique et un atome d'acétate de potasse. Voici l'équation qui exprime cette réaction :



$$(C^{28}\,H^{10}\,O^{4} + K) + O^{3} + H^{4}\,O^{2} = C^{20}\,H^{8}\,O^{5} + (C^{8}\,H^{6}\,O^{3} + K\,O).$$

Chlorure de salicyle.

En faisant arriver un courant de gaz chlore dans l'hydrure de salicyle, à froid, il se manifeste une réaction très vive, accompagnée d'un dégagement abondant d'acide hydrochlorique. Le liquide s'échauffe beaucoup et prend une teinte jaunâtre. En le faisant refroidir après que tout dégagement des vapeurs d'acide hydrochlorique a cessé, le tout se prend en une masse cristalline un peu jaunâtre. En dissolvant cette masse dans l'alcool, on obtient le chlorure de salicyle parfaitement pur et incolore sous forme de tables rectangulaires, d'un aspect nacré.

Le chlorure de salicyle est insoluble dans l'eau et dans les acides, soluble, au contraire, dans l'alcool, l'éther et les alcalis fixes. Dans ce dernier cas, la solution se présente fortement colorée en jaune. Les acides versés dans cette dissolution en précipitent le chlorure de salicyle inaltéré. Sous ce rapport, il diffère complétement du chlorure de benzoyle qui, dans les mêmes circonstances, se convertit immédiatement en acide benzoïque. Le chlorure de salicyle n'est décomposé non plus par une ébullition long-temps prolongée avec une dis-

solution très concentrée de potasse. La preuve en est que si on verse dans cette dissolntion de l'acide nitrique pur, il se précipite du chlorure de salicyle, et dans la liqueur filtrée, on ne trouve pas de chlorure de potassium lorsqu'on y ajoute du nitrate d'argent.

Le chlorure de salicyle chauffé sur une lame de platine fond d'abord en un liquide incolore et se volatilise. Si on enflamme sa vapeur, elle brûle avec une flamme verte sur les bords. Chauffé en vase clos, il se volatilise presque sans résidu et se condense dans les parties froides sous forme d'un sublimé blanc comme la neige, composé de longues aiguilles. L'acide sulfurique dissout le chlorure de salicyle à froid en un liquide jaune, l'eau le précipite. Il a une saveur poivrée et une odeur désagréable toute particulière.

Voici quels sont les résultats des analyses de ce corps :

I. 0,456 chlorure de salicyle ont donné 0,133 eau et 0,892 acide carbonique.

II. 0,500 du même ont produit 0,156 eau et 0,372 acide carbonique.

III. 0,400 du même ont fourni 0,116 ean et 0,778 acide carbonique.

Ces nombres traduits en centièmes donnent :

	I.	II.	III.
Carbone......	54,12	53,78	53,82
Hydrogène....	3,24	3,46	3,21
Oxigène } Chlore }......	42,64	42,76	42,97
	100,00	100,00	100,00

Pour déterminer le chlore, on a décomposé le chlo-

rure de salicyle en faisant passer sa vapeur sur une colonne de chaux chauffée au rouge.

I. 0,645 de chlorure de salicyle ont donné 0,591 chlorure d'argent.

III. 0,600 du même ont donné 0,536 chlorure d'argent.

Ce qui donne pour cent parties de chlorure de salicyle :

	I.	II.
Chlore......	22,60	22,04

Sa composition calculée serait :

C^{28}........	1070,16	54,18
H^{10}........	62,40	3,16
O^{4}.........	400,00	20,25
Ch^{2}........	442,65	22,41
	1975,21	100,00

Le chlorure de salicyle se combine directement avec les alcalis et les oxides métalliques. La combinaison avec la potasse s'obtient en dissolvant le chlorure de salicyle à chaud dans la plus petite quantité possible d'une dissolution de potasse à 45° B. Par le repos de la solution, la combinaison cristallise en paillettes rouges groupées en masses radiées.

Le composé barytique s'obtient par double décomposition à l'aide de la combinaison précédente. Il a l'aspect d'une poudre jaune cristalline et parait composé d'après la formule $C^{28} H^{10} O^{4} Ch^{2} + Ba O$. Voici quelques résultats analytiques, qui s'accordent avec cette composition :

Un premier produit a donné pour

I. 0,765 matière, 0,372 sulfate de baryte.
1,032 id. 0,627 chlorure d'argent.
Un autre produit pour
II. 0,421 de matière, donna 0,204 sulfate de baryte.
Ce qui fait en centièmes :

		Théorie.	Expérience. I.	Expérience. II.
C^{28}.........	1070,16	36,50	»	»
H^{10}.........	62,40	2,12	»	»
O^4.........	400,00	13,66	»	»
Ch^2.........	442,65	15,09	14,98	»
Ba..........	956,88	32,63	31,91	31,94
	2932,09	100,00		

L'ammoniaque ne paraît pas se combiner directement avec le chlorure de salicyle; mais il exerce sur lui une action très remarquable que je décrirai à part.

Brômure de salicyle.

Le brômure de salicyle se prépare en mettant le brôme en contact avec l'hydrure de salicyle. Le mélange s'échauffe et il se dégage beaucoup d'acide hydrobrômique. Par le refroidissement, le tout se prend en masse cristalline qu'on purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool. Le brômure de salicyle cristallise en petites aiguilles tout-à-fait incolores. Ses propriétés ne diffèrent nullement de celles du chlorure de salicyle, et il se comporte exactement de la même manière avec les alcalis fixes et avec l'ammoniaque.

Par l'analyse élémentaire, j'ai trouvé que

I. 0,500 de brômure de salicyle donnent 0,117 eau et 0,765 acide carbonique.

II. 0,400 brômure de salicyle donnent 0,089 eau et 0,608 acide carbonique.

D'après ces données, cent parties de brômure renferment :

	I.	II.
Carbone........	42,33	42,05
Hydrogène......	2,59	2,47
Oxigène / Brôme	55,08	55,48
	100,00	100,00

D'un autre côté,

0,582 brômure de salicyle ont donné 0,539 brômure d'argent. Ce qui fait sur cent parties :

Brôme...... 38,88.

Le calcul donnerait :

C^{28}........	1070,16	42,62
H^{10}........	62,40	2,48
O^{4}........	400,00	15,94
Br^{2}........	978,31	38,96
	2510,87	100,00

Action de l'ammoniaque sur le chlorure et le brômure de salicyle.

Il est connu, d'après les recherches de MM. Vœhler et Liebig, que par l'action du gaz ammoniac sec sur le chlorure de benzoyle, il se produit de l'hydrochlorate d'ammonique et un composé azoté, la benzamide, qui

peut se représenter par une combinaison du benzoyle avec le corps $Az^2 H^4$, qui se rencontre dans l'oxamide et dans plusieurs composés du même ordre. L'analogie qui existe entre les combinaisons du salicyle et celles du benzoyle me fit espérer que le gaz ammoniac en agissant sur le chlorure de salicyle produirait un corps d'une composition correspondante. L'étude de cette réaction, que j'avais entreprise dans cette direction d'idées, me conduisit à des résultats tout-à-fait inattendus.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec sur le chlorure de salicyle également sec, le gaz est absorbé et le chlorure se colore en jaune. En très peu de temps, il se trouve converti en une masse jaune résinoïde. En même temps, il se condense de l'eau sous forme de rosée dans le bout du tube par lequel le gaz s'échappe. Pour que la réaction soit complète, il faut de temps en temps retirer la masse, la broyer et la soumettre de nouveau à l'action du gaz ammoniac. Ce traitement terminé, on retire la masse jaune, on la dissout dans l'alcool anhydre, ou mieux encore, dans l'éther chaud et anhydre. Par le refroidissement, on obtient de beaux cristaux jaunes à reflets irisés. J'appelle *chlorosamide* le corps ainsi purifié. Si avant de le soumettre à la cristallisation on le lave à l'eau froide, on ne parvient pas à retirer de l'hydrochlorate d'ammoniaque, et la liqueur aqueuse est sans action sur le nitrate d'argent. J'ai analysé la matière brute et le produit purifié par cristallisation, et les résultats de l'analyse se confondent. D'où on peut conclure que le corps qui résulte de l'action du gaz ammoniac sur le chlorure de salicyle est un composé homogène et unique. De là résulte que

l'ammoniaque enlève de l'oxigène au chlorure de salicyle et non pas du chlore, car il se produit de l'eau et non pas de l'hydrochlorate d'ammoniaque. Ce fait est en contradiction avec le degré connu des affinités relatives du chlore et de l'oxigène pour l'hydrogène ; et au premier abord je n'ai pas hésité à l'attribuer à une erreur d'observation, provenant d'une dessiccation imparfaite des matières employées. Aussi, j'ai répété plusieurs fois l'expérience citée en multipliant les précautions pour écarter toute incertitude provenant de la présence de l'eau hygroscopique. Le chlorure de salicyle a été desséché par un séjour de vingt-quatre heures dans le vide de la machine pneumatique, à côté d'une capsule contenant de l'acide sulfurique. L'ammoniaque n'arrivait sur la matière qu'après avoir traversé un long tube rempli de potasse caustique en morceaux. Le résultat de l'expérience a été toujours le même : il se produisit, comme dans le premier cas, de l'eau et de la chlorosamide.

La chlorosamide est une matière jaune cristallisée en petites paillettes, insipide, presque insoluble dans l'eau. Cependant, ce liquide devient jaune après être resté en contact avec elle. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud L'alcool anhydre la dissout sans l'altérer ; mais l'alcool aqueux et chaud en dégage de l'ammoniaque.

La chlorosamide possède en outre la propriété de régénérer les corps par lesquels elle a été produite ; c'est-à-dire l'ammoniaque et le chlorure de salicyle en s'appropriant les élémens de l'eau. Pour opérer cette transformation, il suffit de la chauffer dans une liqueur acide ou alcaline. En opérant dans un tube bouché, un peu

long, il se produit dans le premier cas un sel ammoniacal, et le chlorure de salicyle se condense sous forme d'un sublimé cristallin dans les parties supérieures du tube. Dans l'autre, il se dégage de l'ammoniaque, et le chlorure de salicyle reste combiné avec l'alcali.

En faisant l'analyse de la chlorosamide, on a :

I. 0,532 de chlorosamide ont produit 0,165 eau et 1,080 acide carbonique.

Ce qui fait en centièmes :

Carbone........	56,17
Hydrogène......	3,43
Oxigène, Azote, Chlore	40,27
	100,00

L'azote a été déterminé par le procédé connu de M. Dumas. Dans les deux expériences que je vais rapporter, j'ai constaté l'absence du deutoxide d'azote dans le gaz mesuré :

I. 0,600 de chlorosamide ont produit 33,5 centimètres cubes de gaz saturé d'humidité à 15°, sous la pression $0^m,752$.

II. 0,600 idem ont donné 33 centimètres cubes de gaz saturé d'humidité à 15°,5, sous la pression $0^m,751$.

Cent parties renferment d'après ces données :

	I.	II.
Azote.......	6,50	6,39

Pour le chlore :

I. 0,600 matière ont donné 0,522 chlorure d'argent.

Ce qui correspond à :

Chlore....... 22,69

La formule qui s'accorde le mieux avec cette composition est celle-ci :

C^{28}........	1070,16	56,52
H^{10}........	62,40	3,30
O^2.........	200,00	10,57
$Az^{4/3}$.......	118,00	6,23
Ch^2........	442,65	23,38
	1893,21	100,00

L'ammoniaque agit sur le brômure de salicyle exactement de la même manière que sur le chlorure, et il en résulte de l'eau et de la *brômosamide*, dont la composition est correspondante à celle de la chlorosamide. Ces deux matières se ressemblent tellement par leurs caractères et par leurs réactions, qu'il serait impossible de les distinguer autrement que par l'analyse. Il serait tout-à-fait superflu d'insister sur ses propriétés. Tout ce qui vient d'être dit sur les caractères et les réactions de la chlorosamide s'applique sans restriction à l'autre.

Je passe par conséquent à sa composition.

I. 0,317 brômosamide ont donné 0,077 eau et 0,499 acide carbonique.

II. 0,500 idem ont produit 0,120 eau et 0,787 acide carbonique.

D'un autre côté,

0,800 brômosamide ont produit 0,762 brômure d'argent.

0,504 du même donnèrent 21,5 centimètres cubes de

gaz azote saturé d'humidité à 13°,5 et sous la pression $0^{m},759$.

Ces données conduisent à la formule C^{28} H^{10} O^{2} $Az^{4/3}$ Br^{2}. On a en effet en centièmes :

			Expérience.	
		Théorie.	I.	II.
C^{28}........	1070,16	44,06	43,56	43,55
H^{10}........	62,40	2,56	2,69	2,66
O^{2}.........	200,00	8,25	8,68	»
$Az^{4/3}$.......	118,00	4,86	5,07	»
Br^{2}........	978,31	40,27	40,00	»
	2428,87	100,00	100,00	

Salicine combinée.

J'ai fait un grand nombre de tentatives pour combiner la salicine avec un corps d'un poids atomique connu, afin de pouvoir établir sur la composition de la combinaison le poids atomique de la salicine elle-même. Il résulte de mes expériences que les acides, l'ammoniaque, ainsi que les oxides du plus grand nombre des métaux, ne se combinent pas avec la salicine.

De tous les corps que j'ai essayés, l'oxide de plomb est le seul qui peut s'unir directement avec la salicine.

Pour obtenir ce composé, j'ai versé quelques gouttes d'ammoniaque dans une dissolution concentrée et chaude de salicine. Ensuite, j'ai ajouté goutte à goutte de l'acétate de plomb tribasique, qui occasionna un précipité blanc volumineux. J'ai arrêté l'addition du sel de plomb lorsque la moitié environ de la salicine était précipitée. Le dépôt, recueilli sur un filtre et lavé à l'abri du con-

tact de l'air avec de l'eau précédemment bouillie, est la combinaison de la salicine avec l'oxide de plomb. Le salicinate de plomb ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche, légère, qui ressemble à l'amidon. Sa saveur, douceâtre et amère à la fois, rappelle celle de ses composans. Il est soluble dans l'acide acétique et dans une dissolution de potasse. Les acides, même les plus faibles, le décomposent avec la plus grande facilité en mettant la salicine en liberté, qu'on peut retirer à l'état cristallisé par un traitement convenable. L'acide sulfurique concentré lui communique une couleur rouge intense, comme cela a lieu pour la salicine elle-même.

Le salicinate de plomb ne perd pas d'eau quand on le chauffe à une température de 200 degrés.

Pour constater si la salicine combinée avec l'oxide de plomb avait la même composition qu'à l'état libre, j'ai déterminé la quantité d'oxide du salicinate de plomb par le procédé de M. Berzélius, et j'en ai brûlé une autre partie avec l'oxide de cuivre. L'eau et l'acide carbonique furent recueillis et pesés. Voici les résultats de mes analyses :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Salicine combinée	0,357	0,361	0,337	0,299	0,309
Eau............	0,183	0,193	0,179	0,155	0,159
Acide carbonique.	0,781	0,785	0,731	»	»

D'où on tire pour cent parties la composition suivante :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone.....	60,57	60,16	60,02	»	»
Hydrogène...	5,68	5,93	5,88	5,8	5,7
Oxigène.....	33,75	33,91	34,10	»	»
	100,00	100,00	100,00		

D'un autre côté, en déterminant la quantité d'oxide de plomb sur quatre produits différens, j'ai obtenu :

	I.	II.	III.	IV.
Salicinate de plomb	0,612	0,689	0,601	0,543
Oxide de plomb....	0,167	0,238	0,223	0,044
Plomb métallique..	0,205	0,187	0,148	0,272

D'après ces données, cent parties de salicinate de plomb renferment :

	I.	II.	II.	IV.
Oxide de plomb...	63,36	63,40	63,63	62,06

Si on cherche par le calcul le rapport qui existe entre l'oxigène de la salicine anhydre et celui de l'oxide de plomb dans le salicinate, on trouve que 100 parties de salicine anhydre contiennent 33,92 oxigène, d'après la moyenne des analyses rapportées.

D'un autre côté, dans les quatre produits analysés, 100 parties de salicine sont combinées avec

I.	172,9	oxide de plomb renfermant	12,39	oxigène.
II.	173,2	»	12,41	»
III.	174,6	»	12,51	»
IV.	163,3	»	11,70	»

L'oxigène de la salicine anhydre est par conséquent à celui de l'oxide de plomb :: 33,92 : 12,39, 12,41, 12,51, 11,70; c'est-à-dire, à peu près :: 3 : 1.

Si on admet que ce rapport est le véritable, la seule formule qu'on peut calculer pour représenter la composition du salicinate de plomb est $C^{14} H^{8} O^{3} + Pb O$. Mais en admettant que le salicinate de plomb contienne un atome de chaque corps, la quantité d'esu que l'oxide

inorganique remplace ne se trouverait pas dans un rapport atomique simple avec l'oxide de plomb.

Pour éviter les fractions d'atomes dans les formules qui représentent la salicine dans les deux états, il faut les tripler, et envisager le salicinate de plomb comme un sel tribasique qui aurait pour formule $C^{42} H^{24} O^{9} + 3Pb\,O$. Voici, du reste, la composition de la salicine anhydre et de ses combinaisons avec l'eau et l'oxide de plomb mise en regard avec celle donnée par l'expérience d'après la moyenne des analyses rapportées :

			Théorie.	Analyse.
Salicine anhydre	C^{42}....	1607,24	60,49	60,25
	H^{24}.....	149,76	5,63	5,79
	O^{9}.....	900,00	33,88	33,96
		2657,00	100,00	100,00

			Théorie.	Analyse.
Salicinate de plomb	$C^{42} H^{24} O^{9}$.	2657,0	38,8	36,89
	$3Pb\,O$....	4183,5	61,2	63,11
		6840,5	100,0	100,00

			Théorie.	Analyse.
Salicine cristallisée	C^{42}...	1607,24	55,76	55,42
	H^{28}...	174,72	6,06	6,39
	O^{11}..	1100,00	38,18	38,19
		2881,96	100,00	100,00

La formule de la salicine une fois établie d'après les considérations que je viens de mentionner, je dois décrire l'action qu'exercent sur elle les différens agens et les produits qui en résultent.

Action des acides.

L'action des acides sur la salicine a été étudiée en partie par Braconnot. Ce chimiste a trouvé que la salicine traitée à chaud par l'eau aiguisée d'acide sulfurique, donne par le refroidissement de la liqueur une matière qui, par l'aspect et la forme de ses cristaux, diffère de la salicine. J'ai soumis ce corps à un examen approfondi; mais je n'ai pu découvrir la moindre différence entre lui et la salicine elle-même. L'acide sulfurique, l'acide nitrique, les alcalis, etc., se comportent avec cette substance de la même manière qu'avec la salicine. Enfin, pour écarter toute incertitude sur sa nature, j'en ai fait une analyse dont voici les données :

0^{gr},468 matière ont donné 0,266 eau et 0,935 acide carbonique. Ce qui fait en centièmes :

Carbone........	55,28
Hydrogène......	6,30
Oxigène........	38,42
	100,00

c'est-à-dire la même composition qu'on a trouvée pour la salicine cristallisée.

Cependant, je dois remarquer que cette substance ne se produit pas toujours. J'ai eu entre les mains de la salicine qui éprouvait constamment cette modification toutes les fois qu'après l'avoir dissoute dans l'eau bouillante on y ajoutait quelques gouttes d'acide sulfurique. Et au

contraire, j'en ai eu qui, soumise au même traitement, donnait constamment la salicine ordinaire.

Braconnot a trouvé aussi que l'acide sulfurique plus concentré et l'acide hydrochlorique changent la salicine avec laquelle on les met en contact, en une espèce de résine qni se précipite sous forme d'une poudre blanche par l'addition de l'eau. J'ai trouvé à mon tour que le plus grand nombre des acides, même en dissolntion très étendne, opère ce changement, pourvu qu'on élève la température du liqnide jusqu'à son point d'ébullition. La matière résinoïde qui prend naissance dans ce dernier cas se rassemble à la surface du liquide à mesure qu'elle se produit. Elle est tantôt blanche, mais plus souvent un peu jaunâtre, et présente tous les caractères que Braconnot a reconnus dans le corps obteuu par les acides plus concentrés, mais à froid. Cependant, je ne sanrais garantir que ces deux matières soient identiques. Les expériences que je vais rapporter dans ce chapitre ont été faites avec des produits préparés par l'acide hydrochlorique ou l'acide sulfurique très étendus et à chaud. Je désigne ce corps par la dénomination de *salirétine*, qui rappelle sa nature et son origine à la fois. Sa couleur est un peu variable suivant le degré de pureté de la salicine employée et suivant la concentration de l'acide. En général, p us l'acide est dilué et plus le produit qu'on obtient a les caractères d'un corps pur.

La salirétine est insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, soluble, au contraire, dans l'alcool, dans l'éther et dans l'acide acétique concentré. L'eau la précipite de ces dissolutions. La potasse et la soude caustiques dissolvent aussi la salirétine et la dissolution n'est pas précipi-

tée par l'eau. Les acides en précipitent la salirétine sous forme d'un corps gélatineux blanc. L'acide carbonique lui-même opère cette décomposition.

L'acide sulfurique concentré mis en contact avec la salirétine la colore en rouge de sang. L'acide nitrique concentré la transforme à l'aide de l'ébullition en acide carbazotique sans acide oxalique.

J'ai fait plusieurs analyses de la salirétine. Un produit qui était presque tout-à-fait incolore fut analysé après avoir été fondu.

I. $0^{gr},504$ salirétine ont donné 0,264 eau et 1,249 acide carbonique.

II. 0,309 salirétine ont produit 0,168 eau et 0,766 acide carbonique.

III. 0,380 salirétine donnent 0,947 acide carbonique.

D'où on tire la composition suivante pour cent parties :

	I.	II.	IV.
Carbone	68,57	68,59	68,9
Hydrogène......	5,80	6,02	»
Oxigène........	25,63	25,390	»
	100,00	100,00	

Quoique ces nombres s'accordent assez bien dans les trois analyses citées, cependant je n'en puis tirer aucune conséquence, parce que ces résultats ne s'accordent pas avec ceux que j'ai obtenus sur un autre produit. Celui-ci a donné pour

I. 0,369 salirétine, 0,194 eau et 0,973 acide carbonique.

II. 0,413 du même, 0,214 eau et 1,089 acide carbonique.

III. 0,349 du même, 0,189 eau.

Ces données conduisent à la composition suivante en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone	72,96	72,95	»
Hydrogène ...	5,83	5,75	6,00
Oxigène	21,21	21,30	»
	100,00	100,00	

Pendant la transformation de la salicine en salirétine, il ne se dégage aucun gaz.

Pour savoir si le contact de l'air était une condition nécessaire, j'ai traité par la méthode décrite de la salicine dans une atmosphère d'acide carbonique. A peine la dissolution eut atteint une température de 80° environ, qu'elle devint opaque, et la salirétine se produisit en abondance comme dans les cas ordinaires.

Ainsi, comme on vient de le voir, la transformation de la salicine en salirétine s'opère en vertu d'une action moléculaire dont on connaît tant d'exemples en chimie organique. L'acide est à la salicine ce que le ferment est au sucre, l'émulsine à l'amigdaline, etc.

La salirétine étant beaucoup plus riche en carbone que la salicine, on serait tenté au premier abord d'attribuer cette transformation à une simple déperdition d'eau que la salicine éprouverait sous l'influence de l'acide; mais il est facile de prouver que cette hypothèse ne saurait être juste. En effet, tandis que la salirétine contient de 8,5 à 12,5 de carbone pour cent plus que la

salicine anhydre, l'hydrogène est sensiblement le même dans ces deux matières. Or, si la composition de la salicine pouvait se représenter par celle de la salicine moins de l'eau, il est évident que son analyse devrait donner beaucoup moins d'hydrogène. J'ai été conduit par cette considération à rechercher si une autre substance ne prenait pas naissance en même temps, et l'expérience confirma mes prévisions. J'ai saturé la liqueur acide restée après l'extraction de la salirétine avec le carbonate de plomb récemment précipité; le liquide filtré fut évaporé à sec. Le résidu, repris par l'alcool qui laissa indissous le chlorure de plomb et évaporé au bain-marie, laissa une masse visqueuse transparente de saveur douceâtre. Cette matière se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, mais pas dans l'éther. L'acide nitrique concentré la transforme en acide oxalique. Abandonnée à elle-même, au bout de deux ou trois jours sa surface se couvre de petites taches rondes et opaques. Par un plus long séjour, chacune d'elles devient le centre d'une cristallisation mamelonnée qui s'étend bientôt à toute la masse. Cette substance, dissoute dans l'eau et mise en contact avec la levure de bierre, ne tarde pas à subir la fermentation vineuse. Les alcalis caustiques, chauffés avec elle, lui communiquent une couleur de chocolat foncée. Il résulte de l'ensemble de ces réactions que cette matière est identique avec le sucre de raisin. Pour plus de certitude, j'en ai fait une analyse élémentaire dont voici les données :

0,510 matière ont donné 0,343 eau et 0,672 acide carbonique.

Ce qui fait en centièmes :

Carbone.........	36,3
Hydrogène.......	7,4
Oxigène.........	56,3
	100,0

Action du chlore.

Quand on fait arriver un courant de gaz chlore dans la salicine délayée dans l'eau, celle-ci commence par se dissoudre; en même temps, la liqueur devient de plus en plus acide et se colore en jaune orangé. En continuant à faire passer du chlore, il arrive une époque où la solution se trouble tout d'un coup par la production d'une matière jaune cristalline qui apparaît dans le sein de la liqueur. Cette substance, séparée du liquide par filtration, lavée à l'eau froide et séchée, se présente sous forme d'une masse jaune nacrée composée de cristaux microscopiques. Elle est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu, plus soluble dans l'alcool aqueux. Son odeur est désagréable et toute particulière. Sa saveur est poivrée et rappelle son odeur. Chauffée dans une cornue, elle fond d'abord en un liquide jaunâtre et se décompose ensuite. A la distillation, il passe une eau acide contenant de l'acide hydrochlorique, et en outre, une matière huileuse presque incolore. Dans la cornue, il reste du charbon.

Cette matière, brûlée par l'oxide de cuivre, a donné pour

I. 0,382 matière, 0,142 eau et 0,500 acide carbonique.

II. 0,500 matière, 0,200 eau et 0,779 acide carbonique.

III. 0,436 matière, 0,135 eau et 0,765 acide carbonique.

D'où on tire :

	I.	II.	III.
Carbone......	42,73	42,68	42,67
Hydrogène....	4,12	4,39	4,36
Oxigène } Chlore }......	53,15	52,93	52,97
	100,00	100,00	100,00

I. 1,050 matière ont produit 0,965 chlorure d'argent fondu.

II. 1,026 matière ont donné 0,968 chlorure d'argent fondu.

La quantité de chlore pour cent de matière calculée d'après ces données est :

I.	II.
22,67	23,27

Cette composition s'accorde avec la formule.

C^{42}........	1607,24	42,94
H^{24}........	149,76	4,00
Ch^{4}........	885,30	23,65
O^{11}........	1100,00	29,41
	3742,30	100,00

D'où résulte que sous l'influence du chlore la salicine perd quatre atomes d'hydrogène et gagne quatre atomes de chlore.

Si au lieu d'opérer de la manière qui vient d'être dite, on chauffe à une température de 60° environ le mélange dans lequel le chlore arrive pendant toute la durée de l'o-

pération, il se produit un liquide oléagineux, rouge, qui se rassemble au fond. Cette nouvelle matière, après s'être refroidie, a la consistance de la térébenthine; elle possède une saveur âcre et poivrée comme celle de la substance précédemment décrite. Elle est insoluble dans l'eau et dans les acides. Soluble, au contraire, dans l'alcool, l'éther, et dans les dissolutions alcalines. Cette matière, après avoir été desséchée par un séjour prolongé dans le vide à côté de l'acide sulfurique, a été analysée. Voici les données des analyses :

I. 0,756 matière ont produit 0,193 eau et 1,036 acide carbonique.

II. 0,640 du même ont donné 0,153 eau et 0,888 acide carbonique.

III. 0,530 du même ont donné 0,798 chlorure d'argent.

D'où on tire la composition suivante en cent parties :

	I.	II.	III.
Carbone........	37,92	38,39	»
Hydrogène......	2,83	2,65	»
Chlore........	»	»	37,14
Oxigène........			

Cette composition s'accorde assez bien avec la formule C^{42} H^{17} Ch^{7} O^{9}, laquelle indiquerait que la salicine se déshydrate pendant cette réaction, et que la salicine anhydre à son tour, sous l'influence du chlore, perd sept atomes d'hydrogène et dégage sept atomes de chlore à sa place. En effet, C^{42} H^{24} O^{9} $-$ H^{7} $+$ Ch^{7} $=$ C^{42} H^{17} Ch^{7} P^{9}. La composition, calculée d'après cette formule serait :

C^{42}	1607,24	38,61
H^{17}	106,08	2,55
Ch^{7}	1549,27	37,22
O^{9}	900,00	21,62
	4162,59	100,00

Quoique ces nombres s'accordent d'une manière satisfaisante avec ceux donnés par l'expérience, je dois ajouter que les analyses rapportées ont été faites sur le même produit, n'ayant pas eu le temps de les répéter sur des produits différens.

(Extrait des Annales de Chimie et de Physique.)

Imprimerie de E.-J. Bailly, place Sorbonne, 2.